

铁改性聚丙烯腈纤维光催化剂的制备及其对活性红 MS 的降解

董永春, 杜芳, 马汉晓, 韩振邦, 曹亚楠

(天津工业大学纺织学院纺织化学与生态学研究中心, 天津 300160)

摘要: 用偕胺肟改性聚丙烯腈(PAN)纤维与三氯化铁反应, 在室温条件下制备了聚丙烯腈铁(Fe-PAN)配合物, 并采用 SEM, XRD 和 FT-IR 等方法对其进行了表征. 然后将其作为非均相光催化剂用于偶氮染料活性红 MS 的氧化降解反应, 分别考察了催化剂用量、催化剂中铁离子含量(C_{Fe-PAN})、pH 值等因素对脱色率的影响, 并应用紫外-可见光谱法对染料的氧化降解反应进行了分析. 结果表明, 改性 PAN 纤维中偕胺肟基团与铁离子发生了配位反应, 增加 PAN 纤维中偕胺肟数或溶液中铁离子浓度能制备高铁离子含量的 Fe-PAN 催化剂. 催化剂用量及铁离子含量增加都会促进活性红 MS 的降解反应. Fe-PAN 催化剂在 $pH \leq 6.0$ 的溶液中具有较高的催化活性, 而在碱性介质中活性有所降低. 在 Fe-PAN 催化剂存在下活性红 MS 的降解反应属于假一级动力学反应, 催化剂用量和铁离子含量增加有利于提高活性红 MS 的降解反应速率常数.

关键词: 改性聚丙烯腈纤维; 铁离子; 非均相光催化剂; 偶氮染料; 降解

中图分类号: 064.32; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)02-0359-07

1 前言

多年来, 均相光 Fenton 技术以其反应简单和物料廉价等优点在染料废水处理过程中备受关注. 然而此技术的缺点使染料在水中的降解反应受到很大限制, 主要表现为反应体系的 pH 值必须控制在 2~4 之间, 而且作为均相催化剂的铁离子难与反应介质分离, 容易流失而引起二次污染^[1,2]. 因此近年来非均相光 Fenton 技术逐渐成为研究的热点, 该技术不仅可以在较广泛的 pH 范围应用, 而且易于分离和循环利用. 非均相光 Fenton 催化剂的研究目前已有报道, 通常是借助特殊技术将铁离子固定于不同负载材料, 如粘土类^[3,4]、分子筛^[2]、Nafion 膜^[1,5]、离子交换树脂^[6]和海藻酸盐凝胶微球^[7,8]等. 聚丙烯腈纤维对常用的氧化剂稳定性良好且具有高于其他纤维的耐光性能^[9], 更重要的是其与金属离子形成配合物后强度并未显著降低^[10]. 此外聚丙烯腈纤维还能与其

他纤维混纺或交织制备稳定性更高的复合材料. 本研究以价廉的聚丙烯腈纤维作为负载材料, 通过纤维改性和金属配位反应制备了铁改性聚丙烯腈纤维催化剂, 在表征基础上用于偶氮染料活性红 MS(Reactive Red MS)的氧化降解反应. 尽管 Ishtchenko 等^[11]也制备了类似的催化剂, 但本研究采用的反应较为简单且反应温度低, 对简化催化剂的合成方法和降低成本具有积极意义.

2 实验

2.1 材料与试剂

市售漂白聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)纤维线, 盐酸羟胺、三氯化铁和过氧化氢等均为分析纯试剂. 活性红 MS 为染料纯品, 由天津三环化学有限公司提供, 化学结构如图 1 所示.

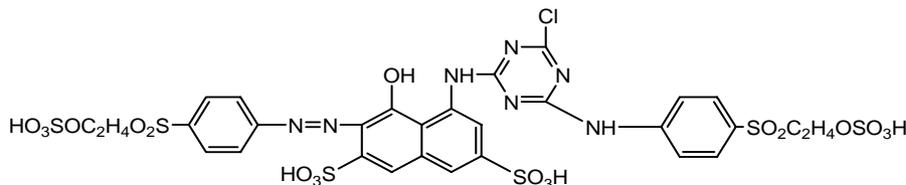


图 1 活性红 MS 的化学结构

Fig.1 Chemical structure of Reactive Red MS

2.2 实验仪器

NEXUS670 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet

公司), D/max-2500 型 X 射线衍射仪(日本理学株式会社), UV2541 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司),

收稿日期: 2007-10-09, 修回日期: 2007-12-25

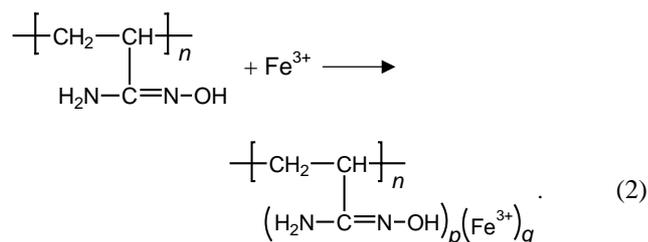
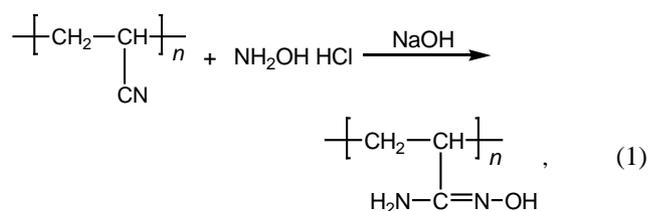
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20773093); 教育部高等学校博士点专项基金资助项目(编号: 20070058005); 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室开放基金资助项目; 天津市“十一五”综合投资学科建设基金资助项目

作者简介: 董永春(1963-), 男, 河北省丰润县人, 博士, 教授, 主要研究方向为纺织化学与生态学, E-mail: dye@tjpu.edu.cn.

KYKY-2800 型扫描电子显微镜(中国科学院科学仪器厂), UV-A 型紫外辐照计和 FZ-A 型辐照计(北京师范大学光电仪器厂), 电子分析天平 AL204(梅特勒-托利多仪器上海有限公司), 高压汞灯(功率 400 W, Osram 佛山有限公司), 紫外灯(功率 125 W, 波长 365 nm, 上海亚明灯泡公司).

2.3 催化剂的制备

催化剂的制备主要包括两个步骤: (1) 盐酸羟胺与 PAN 纤维发生反应, 使部分腈基转化为偕胺肟基团, 得到改性 PAN 纤维; (2) 偕胺肟基团与溶液中的铁离子反应得到 PAN 纤维铁配合物^[12]:



精确称取一定质量的 PAN 绒线置于一定浓度的 NaOH 和盐酸羟胺混合水溶液中, 使 PAN:盐酸羟胺:NaOH 摩尔比为 1.0:1.25:0.75, 在 pH=5.5~6.0、温度 (70±1)°C 和搅拌条件下进行偕胺肟反应 1~3 h, 得到改性 PAN 纤维. 将其取出并用蒸馏水反复洗涤至中性后烘干称重, 按文献[12]方法计算其中腈基的转化率. 然后把偕胺肟改性 PAN 纤维浸入一定浓度(如 0.10 mol/L)的 FeCl₃ 溶液中, 在 pH=2.0~3.0 和室温条件下搅拌 5~6 h, 取出用蒸馏水反复洗涤至无氯离子后烘干, 得到棕褐色绒线, 即为铁改性聚丙烯腈纤维(Fe-PAN)催化剂.

2.4 催化剂的表征

2.4.1 铁离子含量($C_{\text{Fe-PAN}}$)

将一定质量的 Fe-PAN 催化剂置于 20 mL 浓度为 2.0 mol/L 的硫酸溶液中约 6 h, 催化剂从棕褐色逐渐转变为白色, 表明其中的铁离子已经完全从催化剂中脱附, 然后用邻菲罗林法测定脱附液中的铁离子浓度, 并计算单位质量催化剂中的铁离子含量($C_{\text{Fe-PAN}}$).

2.4.2 化学结构和表面形貌

分别采用红外光谱仪、X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对催化剂的化学结构和表面形貌进行分析.

2.5 光催化降解实验方法

染料的光催化降解反应在自行设计的光反应系统中进行, 系统主要由光源(包括高压汞灯和紫外灯)、控温磁力搅拌器、反应器(特制烧杯)和玻璃架等组成. 首先将 97 mL 50 mg/L 的染料溶液和 3.0 mL 0.10 mol/L 的过氧化氢溶液加于反应器中, 调节 pH 至一定值, 然后将一定质量的 Fe-PAN 催化剂以网状缠绕固定于玻璃架表面并浸入溶液中. 将反应器置于控温磁力搅拌器中搅拌并控制反应温度为 (25±1)°C, 同时将高压汞灯和紫外灯置于反应器液面上方 15 cm 处, 使光催化反应在光源的垂直照射下进行. 通过光源变化调节辐射光强度, 并用 UV-A 型紫外辐照计和 FZ-A 型辐照计测定反应器液面的平均辐照度为紫外光(365 nm) 490 μW/cm², 可见光(400~1000 nm) 5065 μW/cm², 照度 22.1×10³ Lux(特殊说明除外). 按下式计算脱色率:

$$D(\%) = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中, A_0 , A 分别为反应前后染料溶液在最大吸收波长处的吸光度.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征

3.1.1 催化剂中铁离子含量($C_{\text{Fe-PAN}}$)

从图 2 可知, 在 FeCl₃ 溶液浓度为 0.10 mol/L 的条件下, 随着 PAN 纤维中腈基转化率的升高, 催化剂中铁离子含量 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 增加.

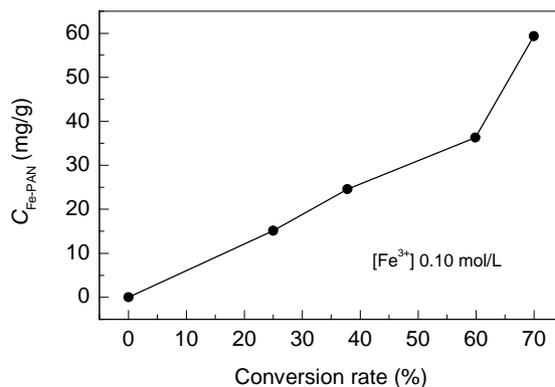


图2 腈基转化率对催化剂中铁离子含量 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 的影响
Fig.2 Effect of conversion rate of cyano group on Fe^{3+} concentration in Fe-PAN catalyst ($C_{\text{Fe-PAN}}$)

图 3 显示在 PAN 纤维中腈基转化率为 69.97% 时, 溶液中 $[\text{Fe}^{3+}]$ 增加也引起 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 提高. 这是因为 PAN 纤维中偕胺肟基团数和 $[\text{Fe}^{3+}]$ 的增加都有利于两者之间发生配位反应, 致使 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 增大.

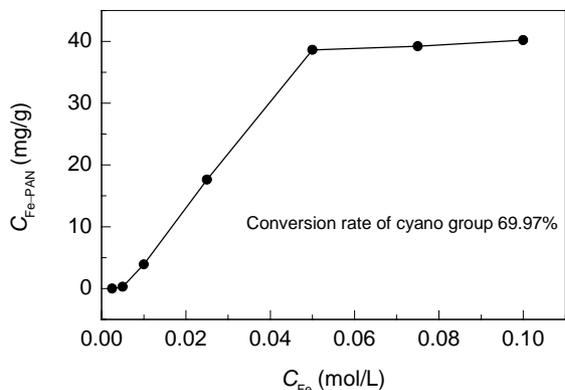


图3 溶液中 Fe^{3+} 浓度对催化剂中铁离子含量 C_{Fe-PAN} 的影响
Fig.3 Effect of Fe^{3+} concentration in solution (C_{Fe}) on Fe^{3+} concentration in Fe-PAN catalyst (C_{Fe-PAN})

3.1.2 催化剂的 SEM 形貌

从图 4(a)可以看出, PAN 纤维表面较为光滑且存在

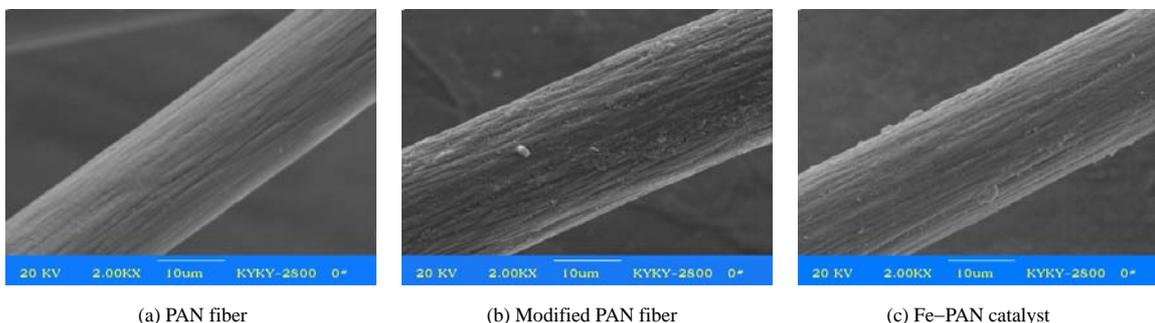


图4 PAN 纤维改性前后的 SEM 图

Fig.4 SEM images of PAN fiber before and after modification

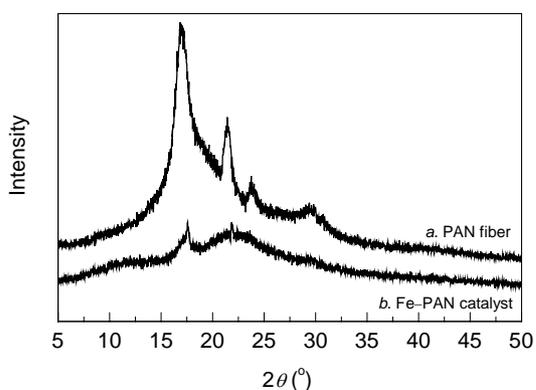


图5 PAN 纤维及 Fe-PAN 催化剂的 XRD 谱
Fig.5 XRD patterns of PAN fiber and Fe-PAN catalyst

3.1.4 催化剂的 FT-IR 表征

图 6 中谱线 *a* 是 PAN 纤维的 FT-IR 谱, 在 2246 cm^{-1} 处可以发现高强度的腈基吸收峰(II), 但在改性后的谱线 *b* 中其强度显著降低, 证明其中腈基与盐酸羟胺发生了反应. 同时谱线 *b* 还显示在 $3500\sim 3000$, 1637 , 923 cm^{-1} 等处出现新吸收峰, 其中 $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ (峰 I)处

较浅沟痕. 图 4(b)显示经偕胺肟改性后纤维表面沟痕变深, 而且粗糙程度显著增加, 并存在少许颗粒物. 比较图 4(b)和 4(c)发现, 形成的 Fe-PAN 催化剂仍然呈纤维状, 且表面形貌和粒度未发生明显变化, 这与文献[13,14]的结果相似. 表明 PAN 纤维的偕胺肟改性反应及其与 Fe^{3+} 的配位反应主要发生在纤维表面.

3.1.3 催化剂的 XRD 表征

图 5 中谱线 *a* 为 PAN 纤维的 XRD 谱, 在 16.9° , 21.4° , 23.7° 和 29.7° 有主要特征峰, 其位置和形状与文献[15]类似. 谱线 *b* 为用转化率 37.8% 的 PAN 纤维中偕胺肟与 $FeCl_3$ 反应制备的 Fe-PAN 催化剂的 XRD 谱线, 其特征峰大幅度减弱甚至几乎消失是由于其中的偕胺肟与 Fe^{3+} 形成配合物后结晶度下降所致. 值得注意的是, 谱线 *b* 还存在较为明显的 17.6° 和 $21.4\sim 21.8^\circ$ 两个特征峰, 可能是 PAN 纤维中偕胺肟基团与 Fe^{3+} 的配合物引起的.

的宽散吸收峰是 N—H 和 O—H 的伸缩振动的特征吸收, 1637 cm^{-1} (峰 III)为 C=N 的伸缩振动吸收, 而 923 cm^{-1} (峰 IV)为 N—O 的伸缩振动吸收峰^[16], 说明在 PAN 纤维中生成了偕胺肟基团. 谱线 *c* 为 Fe-PAN 催化剂, 与谱线 *b* 相比在 $3700\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 处出现极宽的吸收, 这

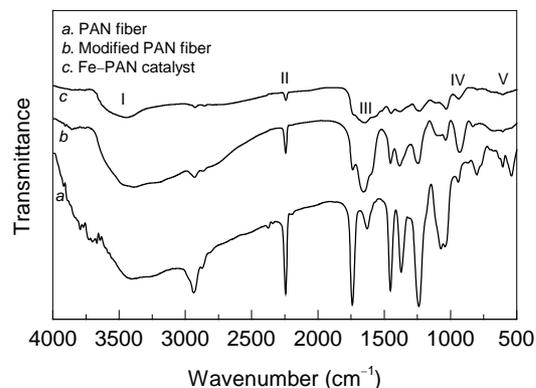


图6 Fe-PAN 催化剂的 FT-IR 图
Fig.6 FT-IR spectra of PAN fiber, modified PAN fiber and Fe-PAN catalyst

是螯合—OH的特征,说明—OH参与了配位.同时谱线 c 还显示在 1637 和 923 cm^{-1} 处峰 III 和 IV 的位置均向短波数有所偏移,而且吸收强度也相对下降,还发现在 820 cm^{-1} 附近出现较高强度的新吸收峰(V),这是 Fe 与氮或氧键的吸收峰^[16,17],说明偕胺肟基团中 NH_2 和 OH 与 Fe 发生了配位反应.

3.2 催化剂用量对脱色率的影响

在 $3.0\text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{pH } 6.0$ 的条件下,将不同质量的 Fe-PAN 催化剂($C_{\text{Fe-PAN}}=59.36\text{ mg/g}$)加入到 100 mL 活性红 MS 水溶液中进行光催化降解反应,Fe-PAN 催化剂的质量和脱色率(D)的关系如图 7 所示,显示在未添加 Fe-PAN 催化剂时活性红 MS 的脱色率不超过 5%,而添加 Fe-PAN 催化剂后,随着反应时间的延长活性红 MS 的脱色率逐渐提高.值得注意的是在相同反应时间下体系中催化剂质量的增加使脱色率明显提高,当催化剂质量达到 0.8 g 时 60 min 的脱色率已接近 100%. 这充分说明 Fe-PAN 催化剂在活性红 MS 的降解反应中具有非常重要的催化作用,且随着催化剂用量的增加这种作用显著增强.其原因可解释为增加催化剂质量不仅在体系中引入了更多的催化活性中心,而且提高了 Fe-PAN 催化剂与染料分子之间的接触面积,使其能够吸附更多的染料分子,加强了催化剂对染料降解反应的促进作用,这种现象与文献[18]所报道的结果相似.

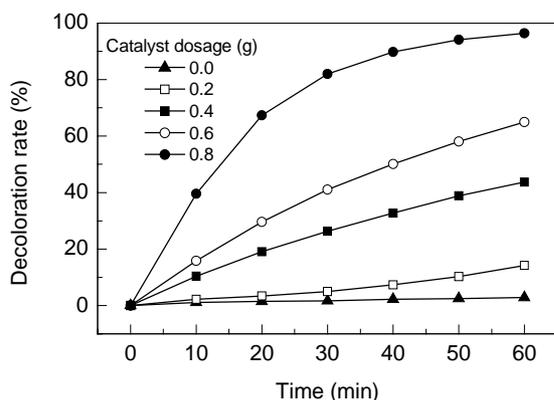


图7 催化剂用量对脱色率(D)的影响
Fig.7 Effect of catalyst dosage on decoloration rate (D)

3.3 催化剂中 Fe 含量对脱色率的影响

在 $3.0\text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{pH } 6.0$ 的条件下,分别将 0.5 g 不同 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 的 Fe-PAN 催化剂加入到 100 mL 活性红 MS 水溶液中进行降解反应, $C_{\text{Fe-PAN}}$ 对脱色率的影响如图 8 所示.由图可见,当 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 为 0 时尽管脱色率也随着反应时间的延长而有所增加,但是 60 min 的脱色率不高于 15%,这主要归因于 PAN 纤维对染料的有限吸附.催化剂中 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 升高使脱色率大幅度增加,而当

$C_{\text{Fe-PAN}} > 37.41\text{ mg/g}$ 时脱色率不再显著增加.以前的研究^[19]证实草酸铁配合物作为均相催化剂时也具有类似的变化趋势.这可能是因为当反应体系受到光辐射时,吸附于催化剂表面的染料被激发并给出电子,而负载于催化剂表面的 Fe^{3+} 接受电子而被还原为 Fe^{2+} ,促进了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之间的催化循环反应^[5,20],能够使体系中的 H_2O_2 分子发生分解反应生成氢氧自由基($\text{OH}\cdot$),有利于染料的氧化降解反应.反应式(3)~(5)描述了可能的反应过程,且催化剂中 Fe^{3+} 含量的适当增加能加速反应过程.

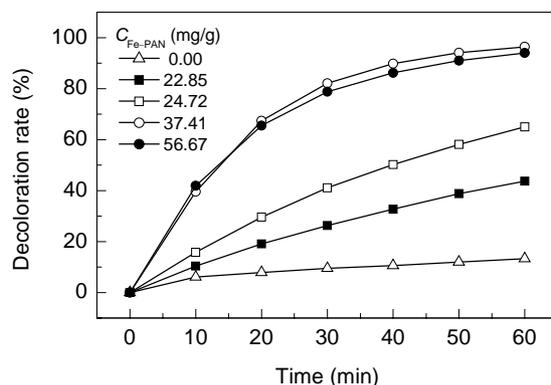
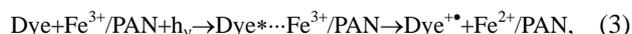


图8 催化剂中 Fe 含量对脱色率的影响
Fig.8 Effect of Fe^{3+} concentration in Fe-PAN catalyst on decoloration rate

3.4 pH 值对脱色率的影响

在 $3.0\text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ 和 0.5 g Fe-PAN 催化剂($C_{\text{Fe-PAN}}=37.41\text{ mg/g}$)存在时,分别在不同 pH 值条件下对活性红 MS 进行降解反应,结果如图 9.显示在酸性条件下随着溶液 pH 值的升高染料的脱色率不断增加,当 $\text{pH}=6.0$

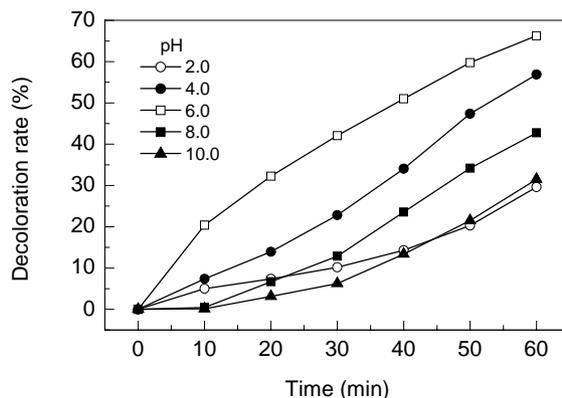


图9 pH 与脱色率的关系
Fig.9 Relationship between pH and decoloration rate

时脱色率达到最高水平,然而当溶液 pH 值处于碱性条件时脱色率有所下降.这说明 Fe-PAN 催化剂在酸性特别是弱酸性的环境中具有较高的催化活性,但在碱性介质中活性变差.这主要是因为酸性特别是 pH<3.0 的溶液中 H⁺对 OH⁻有强烈的捕捉作用,而在碱性溶液中 Fe³⁺发生水解并生成 FeOOH 沉淀^[14,18].此外,pH 值升高不仅可能影响染料在催化剂表面的吸附^[21],而且能够导致 H₂O₂ 过快分解,减少 OH⁻的生成^[22].再者 Fe-PAN 催化剂中具有配位催化活性的 Fe³⁺在碱性范围内也可能吸附大量 OH⁻,其催化活性受到抑制.

3.5 辐射光强度对脱色率的影响

在 3.0 mmol/L H₂O₂, 0.50 g Fe-PAN 催化剂 (C_{Fe-PAN}=37.41 mg/g)和 pH 6.0 条件下调节光源,改变反应体系辐射光强度(如表 1),活性红 MS 的脱色率见图 10.

表 1 四种不同的辐射光强度
Table 1 Four different irradiation intensities

Irradiation	UV light (365 nm) (μW/cm ²)	Visible light (400~1 000 nm) (μW/cm ²)	Luminance (Lux)
A	0	1.4	1.8
B	380	1 580	5.11×10 ³
C	490	5 065	22.1×10 ³
D	990	9 380	27.4×10 ³

图 10 显示,在暗态(A)条件下,脱色率随着反应时间的延长而不断提高,60 min 时脱色率超过了 45%,这说明 Fe-PAN 催化剂在几乎无辐射光条件下也能够催化染料降解反应.随着辐射光强度的加强脱色率逐渐增

加,这证明 Fe-PAN 催化剂对染料氧化反应的催化作用与辐射光强度之间有明显的正相关性.主要原因可能是提高辐射光强度有利于吸附于催化剂表面的染料被激发并给出电子,促进了 Fe³⁺/Fe²⁺之间的催化循环反应,产生更多的氢氧自由基,并使染料发生降解反应.在过去的研究中使用 Fe³⁺/Nafion/玻璃纤维复合材料^[5]和铁氧化物/硅酸盐复合材料^[18]作为催化剂降解偶氮染料橙 II,也得到过类似的结果.

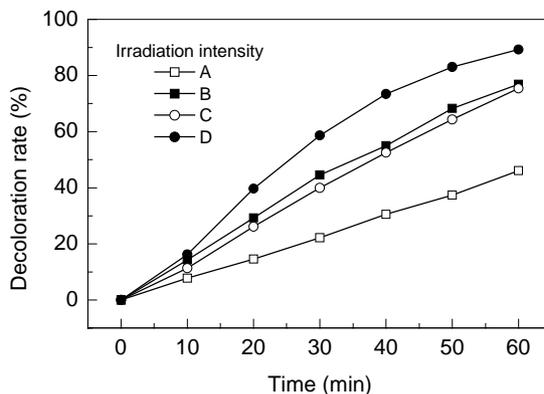


图 10 辐射光强度对脱色率的影响
Fig.10 Effect of irradiation intensity on decoloration rate

3.6 紫外-可见光光谱分析

使用紫外-可见光谱仪对活性红 MS 的降解反应过程进行分析,以考察其分子中芳香环结构变化,结果如图 11 和表 2 所示.

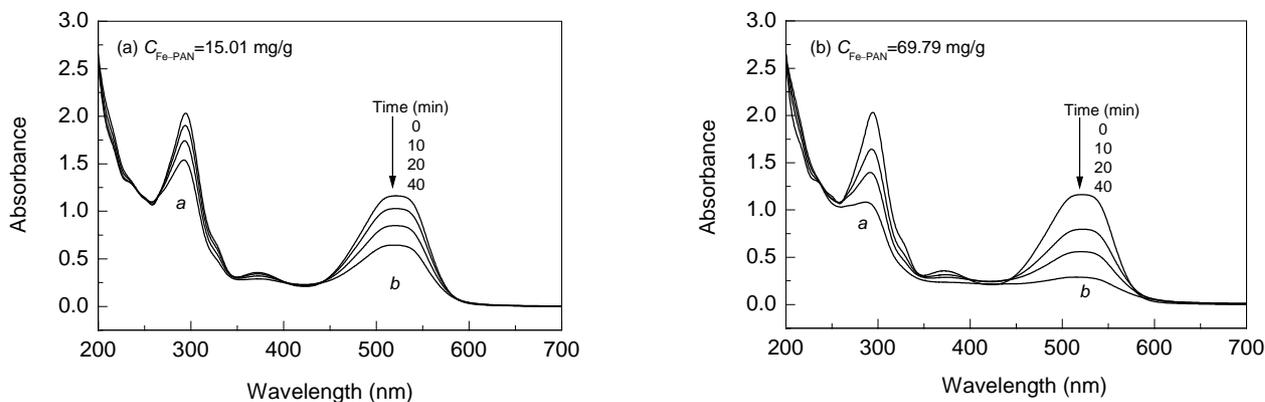


图 11 在 Fe-PAN 催化剂存在下活性红 MS 降解反应的紫外-可见光光谱
Fig.11 UV-Vis spectra of Reactive Red MS degradation process with Fe-PAN catalyst
(Reactive Red MS 50 mg/L, H₂O₂ 3.0 mmol/L, pH=6.1, Fe-PAN catalyst 0.50 g)

表 2 C_{Fe-PAN} 与 Abs/Abs₀ 之间的关系
Table 2 Relationship between C_{Fe-PAN} and Abs/Abs₀

C _{Fe-PAN} (mg/g)	Wavelength (nm)	Abs/Abs ₀			
		0 min	10 min	20 min	40 min
15.01	294 (peak a)	1.00	0.94	0.86	0.76
	524 (peak b)	1.00	0.89	0.73	0.55
69.79	294 (peak a)	1.00	0.81	0.68	0.52
	524 (peak b)	1.00	0.69	0.48	0.25

Note: Abs₀ and Abs are initial absorbance and the absorbance at time t, respectively.

从图 11 和表 2 看到, 活性红 MS 的 2 个特征吸收峰(峰 *a* 294 nm 和峰 *b* 524 nm)都随着反应时间的延长而不断降低; 与图 11(a)相比, 图 11(b)中的特征吸收峰在相同反应时间下降得更快, 当反应 40 min 时它们几乎完全消失. 这表明在 Fe-PAN 催化剂存在下染料分子中偶氮键连接的共轭体系和芳香环结构均遭到破坏, 而且具有高 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 的催化剂能够引起染料分子结构发生更大程度的降解. 此外表 2 中的数据还显示, 与峰 *b* 相比, 在相同反应时间峰 *a* 的 Abs/Abs_0 值降低较为迟缓, 这是由于在反应过程中偶氮键先于芳香环结构发生降解. 在高 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 的催化剂存在时, 峰 *a* 的 Abs/Abs_0 值降低幅度小于峰 *b*, 这说明 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 的增加较有利于染料分子中偶氮键的断裂.

3.7 化学动力学分析

分别对图 7 和 8 的数据进行假一级反应动力学拟合, 得到的反应速率方程及其反应速率常数(k)列于表 3 和 4.

表 3 催化剂用量与活性红 MS 降解反应速率常数之间的关系
Table 3 Relationship between catalyst dosage and degradation rate constant of Reactive Red MS

Catalyst dosage (g)	Degradation rate equation	k (min^{-1})	R
0.0	$\ln(A_0/A) = -0.0004t - 0.0038$	0.0004	0.9838
0.2	$\ln(A_0/A) = -0.0030t + 0.0215$	0.0030	0.9757
0.4	$\ln(A_0/A) = -0.0092t - 0.0189$	0.0092	0.9992
0.6	$\ln(A_0/A) = -0.0177t + 0.0621$	0.0177	0.9998
0.8	$\ln(A_0/A) = -0.0537t - 0.0514$	0.0537	0.9838

表 4 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 与活性红 MS 降解反应速率常数之间的关系
Table 4 Relationship between $C_{\text{Fe-PAN}}$ and degradation rate constant of Reactive Red MS

$C_{\text{Fe-PAN}}$ (mg/g)	Degradation rate equation	k (min^{-1})	R
0.00	$\ln(A_0/A) = -0.0021t + 0.0102$	0.0021	0.9838
22.85	$\ln(A_0/A) = -0.0095t - 0.0121$	0.0095	0.9984
24.72	$\ln(A_0/A) = -0.0175t + 0.0001$	0.0175	0.9999
37.41	$\ln(A_0/A) = -0.0468t - 0.0775$	0.0468	0.9993
56.67	$\ln(A_0/A) = -0.0565t + 0.0102$	0.0565	0.9997

从表 3 和 4 可知, 在 Fe-PAN 催化剂存在的条件下, 活性红 MS 降解反应的 $\ln(A_0/A)$ 与反应时间(t)呈良好的线性关系, 符合假一级动力学反应的特征, 因此可以认为活性红 MS 在 Fe-PAN 催化剂存在下的光催化降解反应属于假一级动力学反应. 而且反应体系中 Fe-PAN 催化剂用量及催化剂中铁含量增加都会导致活性红 MS 降解反应速率常数提高. 值得注意的是从表 4 中发现, 当 $C_{\text{Fe-PAN}} = 56.67$ mg/g 时, 活性红 MS 的降解反应速率常数是 0.565 min^{-1} , 明显高于以前工作^[22]中相似条件下 P-25 TiO_2 催化剂存在时的降解反应速率常数 0.0328 min^{-1} , 而且在反应体系中作为催化剂的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 仅为 283.4 mg/L , 远低于反应体系中催化剂 P-25 TiO_2 的浓度 (2.0 g/L). 据初步估算, 催化剂 P-25 TiO_2 的价格约是 Fe-PAN 催化

的 20 倍, 因此从降解效果和应用价值方面分析, 与 TiO_2 催化剂相比 Fe-PAN 催化剂具有明显优势. 此外, Fe-PAN 催化剂还保留了 PAN 纤维的性能, 可以根据反应器将其织成多种形状, 易于循环使用和更换, 应用前景光明.

4 结论

(1) 通过提高 PAN 纤维中腈基转化率和溶液中铁离子浓度能够制备高铁离子含量的 Fe-PAN 催化剂, SEM, FT-IR 和 XRD 分析表明, 其中偕胺胍基团与铁离子发生了配位反应.

(2) Fe-PAN 催化剂用量及其中铁离子含量的增加和反应体系中辐射光都会促进水溶液中活性红 MS 的脱色降解反应. Fe-PAN 催化剂在偏酸性环境中具有较高的催化活性, 在碱性介质中活性有所下降.

(3) 紫外-可见光光谱分析证明, Fe-PAN 催化剂能够催化染料分子中偶氮键与芳香环结构的分解反应, 并且其中铁离子含量增加有利于染料分子中偶氮键的分解反应.

(4) 在 Fe-PAN 催化剂存在下活性红 MS 的光催化降解反应属于假一级动力学反应, 其用量和其中铁离子含量的增加都能提高活性红 MS 的降解反应速率常数.

参考文献:

- [1] Parra S, Guasaquillo I, Enea O, et al. Abatement of an Azo Dye on Structured C-Nafion/Fe-ion Surfaces by Photo-fenton Reactions Leading to Carboxylate Intermediates with a Remarkable Biodegradability Increase of the Treated Solution [J]. J. Phys. Chem. B., 2003, 107: 7026-7035.
- [2] 郑展望, 雷乐成, 张珍, 等. 非均相 UV/Fe-Cu-Mn-Y 反应催化降解 4BS 染料废水[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6): 1032-1038.
- [3] Feng J, Hu X, Yue P L. Discoloration and Mineralization of Orange II by Using a Bentonite Clay-based Fe Nanocomposite Film as a Heterogeneous Photo-fenton Catalyst [J]. Water Res., 2005, 39(1): 89-96.
- [4] Sum O, Feng J, Hu X. Pillared Laponite Clay-based Fe Nanocomposites as Heterogeneous Catalysts for Photo-fenton Degradation of Acid Black [J]. Chem. Eng. Sci., 2004, 59(22/23): 5269-5275.
- [5] Dhananjeyan M R, Kiwi J, Albers P, et al. Photo-assisted Immobilized Fenton Degradation up to pH 8 of Azo Dye Orange II Mediated by Fe^{3+} /Nafion/Glass Fibers [J]. Helv. Chem. Acta, 2001, 84: 3433-3445.
- [6] Tao X, Ma W. Efficient Degradation of Organic Pollutants Mediated by Immobilized Iron Tetrasulfophthalocyanine under Visible Light Irradiation [J]. Chem. Commun., 2003, 3(1): 80-81.
- [7] Fernandez J, Dhananjeyan M R, Kiwi J. Evidence for Fenton Photoassisted Processes Mediated by Encapsulated Fe ions at Biocompatible pH Values [J]. J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 5298-5301.
- [8] 董永春, 韩振邦, 董文静, 等. 海藻酸铁光催化剂的制备及其在

- 酸性黑 234 降解反应中的应用 [J]. 应用化学, 2007, 24(Suppl.): 554-559.
- [9] 詹怀宇, 李志强, 蔡再生. 纤维化学与物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2005. 499-500.
- [10] 汪学骞, 吴之传, 陶庭先, 等. 偕胺肟双金属配合物纤维的制备及物理性能 [J]. 纺织学报, 2006, 27(1): 58-61.
- [11] Ishtchenko V V, Huddersman K D, Vitkovskaya R F. Part 1. Production of a Modified PAN Fibrous Catalyst and Its Optimisation towards the Decomposition of Hydrogen Peroxide [J]. Appl. Catal., A: Gen., 2003, 242: 123-137.
- [12] 李玉泉, 孙法胜, 杨金凤, 等. 偕胺肟基螯合纤维的制备 [J]. 合成纤维工业, 2004, 4(27): 10-15.
- [13] 吴之传, 汪学骞, 陶庭先, 等. 螯合金属离子的腈纶纤维的制备及性能 [J]. 纺织学报, 2004, 25(6): 36-38.
- [14] Ishtchenko V V, Vitkovskaya R F, Huddersman K D. Investigation of the Mechanical and Physico-chemical Properties of a Modified PAN Fibrous Catalyst [J]. Appl. Catal., A: Gen., 2003, 242: 221-231.
- [15] 韩曙鹏, 徐华, 曹维宇, 等. X 射线衍射法研究聚丙烯腈原丝的晶态结构 [J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(2): 63-67.
- [16] 吴之传, 陶庭先, 汪学骞. 偕胺肟纤维与 Fe(III), Co(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II)配合物的红外光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(4): 440-443.
- [17] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱 [M]. 黄德如, 汪仁庆, 译. 北京: 化学工业出版社, 1991. 199-200.
- [18] Feng J, Hu X, Yue P L, et al. Degradation of Azo-dye Orange II by a Photoassisted Fenton Reaction Using a Novel Composite of Iron Oxide and Silicate Nanoparticles as a Catalyst [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42: 2058-2066.
- [19] Copper G D, Degraff B A. The Photochemistry of Monoxalatoiron(III) Ion [J]. J. Phys. Chem., 1972, 76: 2618-2625.
- [20] 赵超, 姜利荣, 黄应平. Fenton 及 Photo-fenton 非均相体系降解有机污染物的研究进展 [J]. 分析科学学报, 2007, 23(3): 355-360.
- [21] 董永春, 王秋芳, 顿咪娜, 等. 不同结构偶氮染料在纳米 TiO₂ 表面的吸附和光催化降解 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 668-673.
- [22] 王菊生, 孙铠. 染整工艺原理, 第二册 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990. 148-149.

Preparation of a Fe-modified Polyacrylonitrile Fibrous Photocatalyst and Its Application in Degradation of Reactive Red MS

DONG Yong-chun, DU Fang, MA Han-xiao, HAN Zhen-bang, CAO Ya-nan

(Division of Textile Chemistry and Ecology, School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: A modified Fe-polyacrylonitrile fibrous photocatalyst (Fe-PAN) was prepared by a reaction between PAN fibers containing amidoxime group and ferric chloride at room temperature and characterized using SEM, XRD and FT-IR techniques, and then used as a heterogeneous catalyst for the photocatalytic degradation of Reactive Red MS in water. Some factors affecting the degradation of Reactive Red MS such as catalyst dosage, catalyst loading ($C_{\text{Fe-PAN}}$) and solution pH were investigated with respect to the decoloration rate. Additionally, the photocatalytic degradation of Reactive Red MS was examined by UV-Vis spectrometry. The results indicated that amidoxime groups from PAN fibers were able to ligate ferric ions in solution, and increasing amidoxime groups or ferric ion concentration led to the high $C_{\text{Fe-PAN}}$ catalysts. Moreover, increasing catalyst dosage and $C_{\text{Fe-PAN}}$ significantly accelerated the dye degradation. Fe-PAN catalyst showed high photocatalytic activity at $\text{pH} \leq 6.0$ solution, however, its activity was reduced insignificantly at alkaline medium. Photocatalytic degradation of Reactive Red MS in the presence of Fe-PAN catalyst followed the pseudo-first order kinetics, and increasing catalyst dosage and $C_{\text{Fe-PAN}}$ also enhanced the degradation rate constant.

Key words: modified PAN fiber; ferric ion; heterogeneous photocatalyst; azo dye; degradation